

日 本 国 特 許 庁

24.08.00

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 8月25日

REC'D 13 OCT 2000

WIPO

PCT

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第237724号

出 願 人  
Applicant (s):

東レ株式会社

EKU

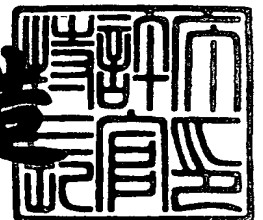
09/830215

PRIORITY  
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3078621

【書類名】 特許願  
【整理番号】 21E21300-A  
【提出日】 平成11年 8月25日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B32B 27/36  
B29C 55/12  
G11B 5/704

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 中森 ゆかり

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 中島 彰二

【発明者】

【住所又は居所】 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

【氏名】 恒川 哲也

【特許出願人】

【識別番号】 000003159

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

【氏名又は名称】 東レ株式会社

【代表者】 平井 克彦

【電話番号】 03-3245-5648

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005186

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】	明細書	1
【物件名】	要約書	1
【ブルーフの要否】	要	

【書類名】 明細書

【発明の名称】 二軸配向積層ポリエステルフィルム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも 2 層以上の積層構造からなる二軸配向積層ポリエステルフィルムであって、少なくとも 1 つの最外層が不活性粒子を含有し、かつ、ポリエステル (A) とポリエーテルイミド (B) からなることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 2】 前記ポリエステル (A) とポリエーテルイミド (B) からなる最外層の積層厚み  $t$  が  $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$  であり、該層に含有される不活性粒子の平均粒径  $d$  が該層の積層厚みの  $0.1 \sim 10$  倍である請求項 1 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 3】 前記ポリエーテルイミド (B) を含有する最外層中のポリエーテルイミド (B) が  $1 \sim 50$  重量%である請求項 1 または 2 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 4】 前記ポリエーテルイミド (B) を含有する最外層の表面突起が、突起高さ  $1 \sim 10 \text{ nm}$  の表面突起個数  $300 \text{ 万個} / \text{mm}^2$  以上である請求項 1 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 5】 請求項 1 に記載の二軸配向積層ポリエステルフィルムを用いた磁気記録媒体用二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【請求項 6】 請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の二軸配向積層ポリエステルフィルムの少なくとも片面に磁性層を設けることを特徴とする磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、表面に微細な突起を緻密に形成した、例えば、磁気記録媒体用、コンデンサー用、熱転写リボン用、あるいは感熱孔版印刷原紙用などの各種の工業材料用フィルムとして非常に適した二軸配向積層ポリエステルフィルムに関するものであり、特にデジタル記録方式の磁気記録媒体基材として有用な二軸配向積層フィルムに関するものである。

## 【0 0 0 2】

## 【従来の技術】

磁気記録媒体用ベースフィルムとしては、出力性能や走行性を向上させるために、積層厚みと含有粒子の平均粒子径との関係を規定したフィルムが知られている（例えば特開平 2 - 7 7 4 3 1 号公報）。

## 【0 0 0 3】

しかし、上記従来の二軸配向フィルムでは、近年の工程速度の増速化や磁気記録テープの薄膜化に伴い、走行性を向上させるために粒子を含有したフィルムの端面はガイドピンに高速で接触したときなどに局部的に高温となり、フィルム端面がワカメ状に伸びたり傷ついたり、同時に粒子やポリマが削れ、その削れた粉によるドロップアウトの問題が発生している。

## 【0 0 0 4】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる問題点を解決し、磁気記録テープの製造工程や再生時のフィルム端面の耐久性に優れたフィルムを提供することを目的とするものである。特に磁気記録媒体用ベースフィルムとして使用したときに、磁気記録ヘッドに対するフィルム表面の耐久性や電磁変換特性および走行耐久性に優れている、磁気記録テープ用ベースフィルムとして好適な二軸配向積層ポリエステルフィルムを提供することである。

## 【0 0 0 5】

## 【課題を解決するための手段】

上記目的に沿う本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくとも 2 層以上の積層構造からなり、少なくとも 1 つの最外層が不活性粒子を含有し、かつ、ポリエステル（A）とポリエーテルイミド（B）からなることを特徴とする二軸配向積層ポリエステルフィルムである。

## 【0 0 0 6】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の詳細について説明する。

## 【0 0 0 7】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくとも2層以上の積層構造である。単層であると、例えば、磁気記録媒体用として用いる場合、粒子を含有させると、表面の突起の突起径や突起高さが不均一となり、電磁変換特性や耐摩耗性が悪化する場合がある。

## 【0008】

本発明の二軸配向積層ポリエステルの少なくとも1つの最外層には、フィルム表面に易滑性や耐摩耗性、耐スクラッチ性を付与するために、また本発明の耐エッジダメージ性をさらに向上するために無機粒子、有機粒子などの不活性粒子を含有させる必要がある。好ましい不活性粒子としては特に限定されないが、酸化チタン、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、コロイダルシリカ、ケイ酸アルミニウム粒子、リン酸カルシウム、硫酸バリウム、カーボンブラック、アルミナおよびジルコニア等の凝集粒子、架橋ポリスチレン、シリコーン、ポリイミドなどの架橋有機粒子、ポリエステル重合反応時に添加する触媒等によって析出する、いわゆる内部粒子や、界面活性剤などがあるがこれらに限定されるものではない。また、含有粒子は1種類でも良いが2種類以上併用しても構わない。

## 【0009】

含有する不活性粒子の好ましい平均粒径 $d$ は特に限定されないが、磁気記録媒体用に用いる場合 $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。含有量は耐エッジダメージ性の点から $0.001 \sim 2$ 重量%、好ましくは $0.01 \sim 1$ 重量%である。

## 【0010】

含有粒子の粒径の相対標準偏差は特に限定されないが、 $0.6$ 以下であると該粒子に起因する表面突起の突起径や突起高さが均一化されるので好ましい。

## 【0011】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、少なくとも1つの最外層がポリエステル(A)とポリエーテルイミド(B)からなり、この層に不活性粒子が含有される。他の層は特に限定されないが、該最外層との接着性や磁気記録媒体とした時の寸法安定性、機械強度の点からポリエステルが好ましく例示され、そのポリエステルとしては、特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチ

レン- $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (2-クロルフェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレート、エチレン 2, 6-ナフタレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分とするものが好ましい。また、本発明を阻害しない範囲内で、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤や不活性粒子などが添加されてもよい。

## 【0012】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの少なくとも1つの最外層を構成するポリエステル (A) は特に限定されないが、エチレンテレフタレート、エチレン 2, 6-ナフタレート、エチレン  $\alpha$ ,  $\beta$ -ビス (2-クロルフェノキシ) エタン-4, 4'-ジカルボキシレート単位から選ばれた少なくとも一種の構造単位を主要構成成分であることが、特に、エチレンテレフタレートを繰り返し単位に70重量%以上含有するポリエステルであることが好ましい。エチレンテレフタレート単位は、酸成分としてテレフタル酸、ジオール成分としてエチレングリコールから構成される。ポリエステル (A) は、エチレンテレフタレート単位以外の、例えば、芳香族ジカルボン酸、脂環族ジカルボン酸または脂肪族ジカルボン酸などの酸成分やジオール成分から構成されるポリエステル単位を共重合や混合、ブレンドで含有していてもよい。

## 【0013】

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 5-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4, 4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸等を用いることができ、なかでも好ましくは、テレフタル酸、フタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を用いることができる。脂環族ジカルボン酸成分としては、例えば、シクロヘキサンジカルボン酸等を用いることができる。脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸等を用いることができる。これらの酸成分は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

## 【0014】

また、ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリアルキレングリコール、2,2'-ビス(4'- $\beta$ -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等を用いることができ、なかでも好ましくは、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール等を用いることができ、特に好ましくは、エチレングリコール等を用いることができる。これらのジオール成分は一種のみを用いてもよく、二種以上を併用してもよい。

## 【0015】

また、ポリエステルには、トリメリット酸、ピロメリット酸、グリセロール、ペンタエリスリトール、2, 4-ジオキシ安息香酸、ラウリルアルコール、イソシアン酸フェニル等の他の化合物を、ポリマーが実質的に線状である範囲内で共重合されていてもよい。さらに酸成分、ジオール成分以外に、p-ヒドロキシ安息香酸、m-ヒドロキシ安息香酸、2, 6-ヒドロキシナフトエ酸などの芳香族ヒドロキシカルボン酸およびp-アミノフェノール、p-アミノ安息香酸などを本発明の効果が損なわれない程度の少量であればさらに共重合せしめることができる。

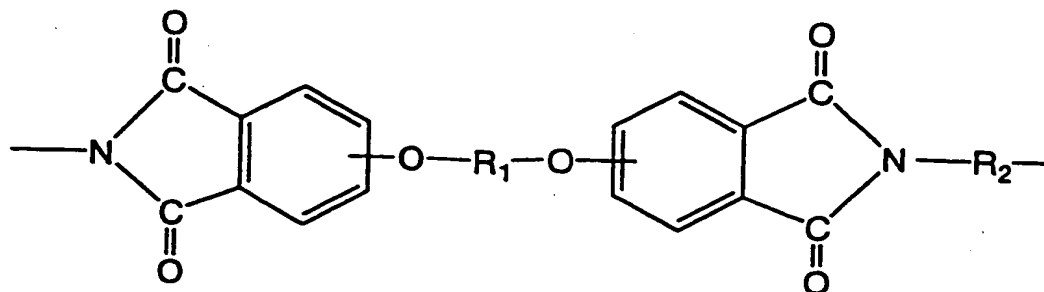
## 【0016】

本発明のポリエーテルイミド(B)は、ポリエステル(A)に相溶するポリエーテルイミドである。ポリエステル(A)との溶融成形性や取り扱い性などの点から、例えば、下記一般式で示されるポリエーテルイミドが好ましい。

## 【0017】



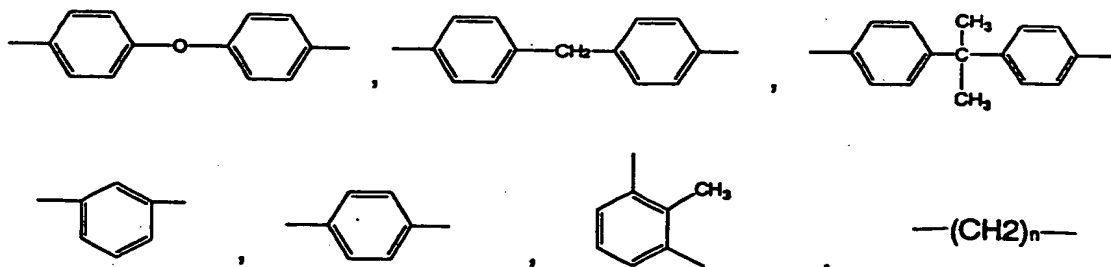
## 【化1】



ただし、上記式中 $R_1$ は、6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族または脂肪族残基； $R_2$ は6～30個の炭素原子を有する2価の芳香族残基、2～20個の炭素原子を有するアルキレン基、2～20個の炭素原子を有するシクロアルキレン基、及び2～8個の炭素原子を有するアルキレン基で連鎖停止されたポリジオルガノシロキサン基からなる群より選択された2価の有機基である。上記 $R_1$ 、 $R_2$ としては、例えば、下記式群に示される芳香族残基

【0018】

## 【化2】



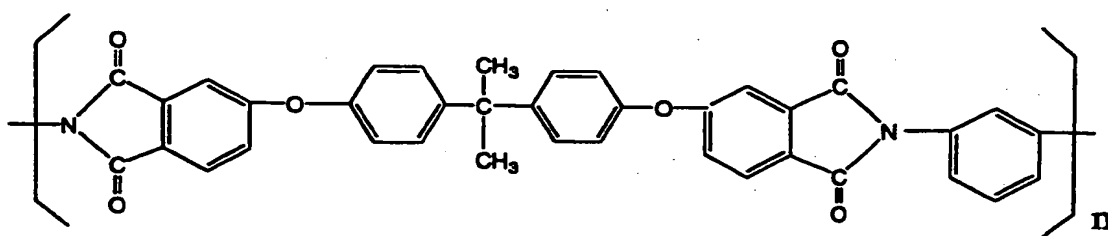
を挙げることができる。

【0019】

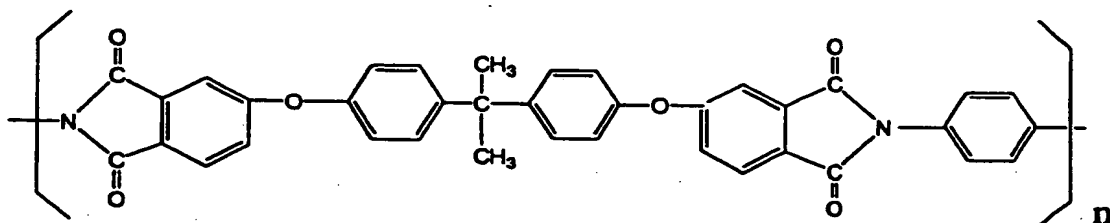
本発明では、ポリエステル(A)との相溶性、コスト、溶融成形性等の観点から、下記式で示される構造単位を有する、2,2-ビス[4-(2,3-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン二無水物とm-フェニレンジアミン、またはp-フェニレンジアミンとの縮合物が好ましい。

【0020】

【化 3】



または



このポリエーテルイミドは、“ウルテム”（登録商標）の商標名で、ジーイーブラスチックス社より入手可能である。

【0021】

ここでいう相溶とは、ポリエステル（A）にポリエーテルイミド（B）を添加し、ペレタイズして得られたチップのガラス転移温度（ $T_g$ ）が単一であることにより判断できる。また、得られたチップの $T_g$ とは、ポリエステル（A）のペレットの $T_g$ とポリエーテルイミド（B）のペレットの $T_g$ の間に存在するものを指し、さらに、熱流束のギャップが、ポリエステルの熱流束のギャップの $1/10$ 以下のものは含まない。

【0022】

本発明において、ポリエーテルイミド（B）をポリエステル（A）に添加する時期は、特に限定されないが、ポリエステルの重合前、例えば、エステル化反応前に添加してもよいし、重合後に溶融押出前に添加してもよい。また、溶融押出前に、ポリエステル（A）とポリエーテルイミド（B）をペレタイズしてもよい。

## 【0023】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの最外層の積層厚みは、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、より好ましくは $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ である。さらに好ましくは $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ である。最外層の積層厚みが本発明の範囲よりも薄いとエッジダメージ性が不良となり好ましくない。また、逆に積層厚みが本発明の範囲よりも厚いと隣接する層との延伸挙動が異なるためかフィルムが幅方向にカールする場合がある。

## 【0024】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの最外層の積層厚み $t$ は、不活性粒子の平均粒径 $d$ の $0.1 \sim 10$ 倍が好ましく、より好ましくは $0.2 \sim 5$ 倍である。積層厚み $t$ と粒径 $d$ の関係を適切にすることによって、磁気記録媒体としたときに良好な出力特性が得られ好ましい。

## 【0025】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの最外層におけるポリエーテルイミド (B) の含有量は、特に限定されないが、耐エッジダメージ性の観点から $1 \sim 50$ 重量%の範囲にあることが好ましい。さらに好ましくは、 $5 \sim 40$ 重量%の範囲であり、より好ましくは、 $10 \sim 35$ 重量%の範囲である。ポリエステル (A) とポリエーテルイミド (B) の熔融粘度は大きく異なるため、ポリエーテルイミド (B) の含有量が $1$ 重量%未満であれば、押出機にて十分な混練を得て互いに相溶することが困難になったり、本発明の耐エッジダメージ性を得ることができない場合がある。また、ポリエーテルイミド (B) の含有量が $50$ 重量%を超える量であれば、押出成形加工が困難であったりして、さらに得られたポリエステルフィルムに十分な強度を発現するために、延伸加工を施すことが困難となる場合があり、本発明の耐エッジダメージ性を得ることができなくなる場合があるので注意すべきである。

## 【0026】

本発明のポリエステル (A) の固有粘度は、特に限定されないが、フィルム成形加工の安定性やポリエーテルイミド (B) との混合性の観点から、 $0.55 \sim 3.0$  ( $\text{dl/g}$ ) の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは、 $0.60$

～2. 0 (d l / g) である。また、積層ポリエステルフィルムの固有粘度は、特に限定されないが、フィルム成形加工の安定性や寸法安定性などの観点から、0. 5 0～2. 0 (d l / g) の範囲であることが好ましく、さらに好ましくは0. 5 5～1. 0 (d l / g) である。

【0 0 2 7】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムには、本発明を阻害しない範囲内で、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、難燃剤、顔料、染料、脂肪酸エステル、ワックスなどの有機滑剤などが添加されてもよい。

【0 0 2 8】

本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムの前記ポリエーテルイミド (B) を含有する最外層には微細な表面突起が形成されており、該表面突起の突起高さは1～1 0 n m が好ましく、さらに好ましくは3～8 n m である。該表面突起の個数は3 0 0 万個 / m m<sup>2</sup> 以上が好ましく、より好ましくは5 0 0 万個 / m m<sup>2</sup> 以上である。上限は特に限定されないが、2 0 0 0 万個 / m m<sup>2</sup> が製法上の限界である。超微細な表面突起を本発明の範囲内にすることによって、高速走行時にフィルム表面、特に粗大突起やエッジが受ける応力を分散することができるためか、耐エッジダメージ性を向上することができるので好ましい。

【0 0 2 9】

さらに、該超微細表面突起の6 0 % 以上は添加粒子に起因する表面突起ではなく、ポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離によって形成された突起であることが好ましい。より好ましくは全微細表面突起の8 0 % 以上1 0 0 % 以下である。該表面突起がポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離によって形成された突起とすることによって、添加粒子に起因する突起よりも表面突起自体が基材との親和性に富み、弾性的になるので高速走行時の応力に対してクッション材的な効果を発揮でき耐エッジダメージ性が向上するので好ましい。

【0 0 3 0】

ここで、該表面突起がポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離に起因するものか否かについては、対象となる突起の下をフィルム厚さ方向に適当な溶媒でエッチングしていき、その突起を形成する起因物が不溶物として残存する

場合は、外部から添加された粒子、あるいは、内部析出した粒子とする（I）。不溶物として残存するものが実質的になかった場合は、その突起を形成する起因物はポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離によるポリマと推定できる（II）。上記の溶媒としては、例えば、フェノール／四塩化炭素（重量比：6／4）の混合溶媒などが好ましく用いられる。この方法で視野を $1\text{ mm}^2$ とした時のIの頻度、IIの頻度を求め、 $II / (I + II)$ の値をポリマ起因のポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離からなる突起の割合として用いることができる。ただし、表面突起がポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離からなるものか否かの判定法については、上記の方法に限定されるものではなく、適切な方法、例えば、SEM-XMAやTEM、プラズマエッチング、フィルム中のボイド測定等から選択することもできる。本発明の二軸配向積層ポリエステルフィルムは、従来から行われている方法により二軸に配向されたフィルムであることが、フィルム強度、寸法安定性、フィルム表面の耐久性や電気特性などに対する効果の点から好ましい。

#### 【0031】

本発明の二軸配向積層ポリエステルの用途は、特に限定されないが、磁気記録媒体用、コンデンサー用、感熱転写リボン用、感熱孔版印刷原紙用などに用いられ、特に、デジタル記録方式の磁気記録媒体用基材として有効に用いることができる。

#### 【0032】

本発明のフィルムの製造方法の具体例について説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

#### 【0033】

ポリエステル（A）として、ポリエチレンテレフタレートを用い、ポリエーテルイミド（B）として、「ウルテム」を用いた例を示すが、用いるポリエステルやポリエーテルイミドにより製造条件は異なる。

#### 【0034】

まず、常法に従い、テレフタル酸とエチレングリコールからエステル化し、または、テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールをエステル交換反応により、

ビス- $\beta$ -ヒドロキシエチルテレフタレート (BHT) を得る。次にこの BHT を重合槽に移行しながら、真空下で  $280^{\circ}\text{C}$  に加熱して重合反応を進める。ここで、固有粘度が 0.5 程度のポリエステルを得る。この時、所定量のポリエーテルイミドを添加しておいてもよい。得られたポリエステルをペレット状で減圧下において固相重合する。固相重合する場合は、あらかじめ  $180^{\circ}\text{C}$  以下の温度で予備結晶化させた後、 $190\sim 250^{\circ}\text{C}$  で  $1\text{ mmHg}$  程度の減圧下、 $10\sim 50$  時間固相重合させて、前記、好ましい範囲の固有粘度を有したポリエステルを得る。また、フィルムを構成するポリエステルに粒子を含有させる方法としては、エチレングリコールに粒子を所定割合にてスラリーの形で分散させ、このエチレングリコールをテレフタル酸と重合させる方法が好ましい。粒子を添加する際には、例えば、粒子を合成時に得られる水ゾルやアルコールゾルを一旦乾燥させることなく添加すると粒子の分散性がよい。また、粒子の水スラリーを直接所定のポリエステルペレットと混合し、ベント式 2 軸混練押出機を用いて、ポリエステルに練り込む方法も有効である。粒子の含有量、個数を調節する方法としては、上記方法で高濃度の粒子のマスタを作っておき、それを製膜時に粒子を実質的に含有しないポリエステルで希釈して粒子の含有量を調節する方法が有効である。

## 【0035】

次に、該ポリエチレンテレフタレートのペレット (A) とポリエーテルイミドのペレット (B) を、一定の割合で混合して、 $270\sim 300^{\circ}\text{C}$  に加熱されたベント式の 2 軸混練押出機に供給して、溶融押出する。このときの剪断速度は  $50\sim 300\text{ sec}^{-1}$  が好ましく、より好ましくは  $100\sim 200\text{ sec}^{-1}$ 、滞留時間は  $0.5\sim 10$  分が好ましく、より好ましくは  $1\sim 5$  分の条件である。さらに、上記条件にて相溶しない場合は、得られたチップを再び二軸押出機に投入し相溶するまで押出を繰り返してもよい。上記混練によって、ポリエチレンテレフタレートとポリエーテルイミドは相溶し、ガラス転移点が単一のポリエステルのペレット (C) を得ることができる。

## 【0036】

ポリエステル (A) とポリエーテルイミド (B) を相溶させる場合、ポリエーテルイミド (B) をポリエステル (A) に添加する時期は、特に限定されないが

、ポリエステルの重合前、例えば、エステル化反応前に添加してもよいし、重合後に溶融押出前に添加してもよい。中でも、溶融押出前に、ポリエステル (A) とポリエーテルイミド (B) をポリエーテルイミド (B) が高濃度になるよう、例えば 30 ~ 90 % となるようにペレタイズして、マスターチップにすることが溶融成形性の観点から好ましい。

#### 【0037】

得られたポリエーテルイミド含有のポリエステルのペレット (C) を、180℃で3時間以上真空乾燥した後、固有粘度が低下しないように窒素気流下あるいは真空下で280 ~ 320℃に加熱された押出機に供給し、従来から行われている方法により製膜する。また、異物や変質ポリマーを除去するために各種のフィルター、例えば、焼結金属、多孔性セラミック、サンド、金網などの素材からなるフィルターを用いることが好ましい。最外層以外の他の層を構成するポリマーとして上述により得られたポリエチレンテレフタレートのペレット (A) とし、それぞれ十分乾燥した後、2台以上の溶融押出機にそれぞれ別に供給し、2または3層のマニホールドまたは合流ブロックを用いて、ペレット (A) の少なくとも片面にペレット (C) からなるポリマ層をポリマ管あるいは口金の段階で積層し、スリット状の口金から2または3層のシートを押し出す。この場合、合流断面が矩形の合流ブロックを用いて積層する方法が、ポリエーテルイミド含有のポリエステル層を薄く均一に積層するのに有効である。この溶融押出フィルムを、静電印加キャスト法を用いて、冷却金属ロール表面で冷却し、未延伸フィルムを得る。この未延伸フィルムを延伸して二軸配向積層フィルムとする。延伸方法としては、逐次二軸延伸法、または同時二軸延伸法を用いることができる。ただし、最初に長手方向、次に幅方向の延伸を行う逐次二軸延伸法が、延伸破れなく本発明のフィルムを得るのに有効である。

#### 【0038】

長手方向の延伸倍率は、2段階以上に分けて、特に限定されないが、延伸速度5000 ~ 50000 % / 分の速度で、総延伸倍率は2 ~ 10倍とするのが好ましく、さらに好ましくは3 ~ 9倍の範囲である。

#### 【0039】

幅方向の延伸は、公知のテンターを用いて、90～160℃、より好ましくは100～150℃の延伸温度で2～10倍、より好ましくは3～8倍、幅方向の延伸速度は1000～30000%/分の範囲で行うのが好ましい。さらに必要に応じて、この二軸延伸フィルムを再度長手、幅方向に延伸を行ってもよい。この場合の延伸倍率は、1.1～1.9倍が好ましい。

#### 【0040】

次にこの延伸フィルムを熱処理する。この場合の熱処理温度は170～250℃、より好ましくは180～230℃で、処理時間は0.2～30秒が好ましい。

#### 【0041】

[物性の測定方法ならびに効果の評価方法]

##### (1) 粒子の平均粒径

フィルム断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) を用い、10万倍以上の倍率で観察する。TEMの切片厚さは約100nmとし、場所を変えて100視野以上測定する。粒子の平均径は重量平均径 (等価円相当径) から求める。

#### 【0042】

##### (2) 粒子の含有量

積層部の粒子含有量は、フィルムを幅1/2インチにテープ状にスリットしたものを、ポリエーテルイミド含有のポリエステルが積層されている側の表面に片刃を垂直に押しあて、さらに0.5mm押し込んだ状態で20cm走行させる (走行張力: 500g、走行速度: 6.7cm/秒)。このとき片刃の先に付着したフィルム表面の削れ物を、ポリエステルは溶解し粒子は溶解しない溶媒を選択して溶解させ、粒子をポリエステルから遠心分離し、粒子の全体重量に対する比率 (重量%) をもって粒子含有量とする。場合によっては赤外分光法の併用も有効である。

#### 【0043】

##### (3) フィルム積層厚み

2次イオン質量分析装置 (SIMS) を用いて、表層から深さ3000nmの範囲のフィルム中の粒子の内もっとも高濃度の粒子に起因する元素とポリエステル



の炭素元素の濃度比 ( $M^+/C^+$ ) を粒子濃度とし、表面から深さ 3000 nm ま  
で厚さ方向の分析を行う。表層では表面という界面のために粒子濃度は低く表面  
から遠ざかるにつれて粒子濃度は高くなる。本発明フィルムの場合には一旦極大値  
となった粒子濃度がまた減少し始める。この濃度分布曲線をもとに表層粒子濃度  
が極大値の 1/2 となる深さ (この深さは極大値となる深さよりも深い) を求め  
、これを積層厚さとした。条件は次の通りである。

## 【0044】

## (1) 測定装置

2 次イオン質量分析装置 (SIMS)

西独、ATOMIKA 社製 A-DIDA3000。

## 【0045】

## (2) 測定条件

1 次イオン種 :  $O_2^+$

1 次イオン加速電圧 : 12 KV

1 次イオン電流 : 200 nA

ラスター領域 : 400  $\mu m$  □

分析領域 : ゲート 30 %

測定真空度 :  $5.0 \times 10^{-9}$  Torr

E-GUN : 0.5 KV - 3.0 A。

## 【0046】

なお、表層から深さ 3000 nm の範囲に最も多く含有する粒子が有機高分子粒  
子の場合は SIMS では測定が難しいので、表面からエッチングしながら XPS  
(X 線光電子分光法)、IR (赤外分光法) などで上記同様のデプスプロファイ  
ルを測定し積層厚みを求めても良いし、透過型電子顕微鏡 (日立製 H-600 型  
) を用いて、加速電圧 10.0 kV で、フィルム断面を、超薄切片法 ( $RuO_4$  染  
色) で観察し、その界面をとらえ、その積層厚さを求めることもできる。倍率は  
、判定したい積層厚さによって選ぶことが通常であり、特に限定されないが、1  
万～10 万倍が適当である。

## 【0047】

## (4) 固有粘度

オルトクロロフェノール中、25℃で測定した溶液粘度から下式

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + K[\eta]^2 \cdot C$$

から計算される値を用いる。

【0048】

ここで、 $\eta_{sp} = (\text{溶液粘度} / \text{溶媒粘度}) - 1$ 、Cは溶媒100mlあたりの溶解ポリマ重量 (g/100ml、通常1.2)、Kはハギンス定数 (0.343とする) である。また、溶液粘度、溶媒粘度はオストワルド粘度計を用いて測定した。

【0049】

## (5) ポリマ起因の突起の割合

対象となる突起の下をフィルム厚さ方向にフェノール/四塩化炭素 (重量比: 6/4) の混合溶媒でエッチングしていき、その突起を形成する起因物が不溶物として残存する場合は、外部から添加された粒子、あるいは、内部析出した粒子とする (I)。不溶物として残存するものが実質的になかった場合は、その突起を形成する起因物はポリエステルとポリエーテルイミドのミクロ相分離によるポリマであると推定できる (II)。この方法で視野を  $1\text{mm}^2$  とした時の I の頻度、II の頻度を求め、 $II / (I + II)$  の値をポリマ起因の突起の割合とした。

【0050】

## (6) 突起個数、突起高さ

原子間力顕微鏡を用いて測定視野  $1 \sim 100\ \mu\text{m}^2$  の範囲内で、場所を変えて測定を20回行い得られた各々の画像について突起高さのしきい値を1nmとして突起個数を計測し、その後、しきい値を1nm毎高くし突起高さが  $1 \sim 10\text{nm}$  である総突起個数を求め、 $1\text{mm}^2$  あたりに換算して突起個数とした。 また、突起高さは、得られた突起個数の分布から全突起数の50%以上を占める突起数の高さを突起高さとした。測定条件は下記の通りである。

装置: Nanoscope III AFM (Digital Instruments社製)

カンチレバー: シリコン単結晶

走査モード：タッピングモード

走査速度：0.5 Hz

測定視野：25  $\mu\text{m}^2$ 。

【0051】

(7) 耐エッジダメージ性

フィルムを幅1/2インチのテープ状にスリットしたものを、テープ走行試験機を用いてステンレス製ガイドピン（表面粗度：Raで40 nm）上を走行させる（走行速度250 m/分、巻き付け角60°、出側張力100 g、走行回数200往復）。走行後テープ端部のワカメ状の伸びを目視で観察し、次の基準で判定を行った。

優：全く伸びが認められないもの。

良：わずかに伸びが認められるもの。

不良：はっきりワカメ状の伸びが認められ、事実上使用し難いもの。

【0052】

【実施例】

次の実施例に基づき、本発明の実施形態を説明する。

【0053】

実施例1

公知の方法により得られたポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.61、滑剤として平均粒径0.3  $\mu\text{m}$ のケイ酸アルミニウム粒子0.25重量%配合）のペレット（ペレット1）、ポリエーテルイミドのペレット“ウルテム1010”（ジーイープラスチック社 登録商標）（ペレット2）、無粒子のポリエチレンテレフタレート（ペレット3）を作成し、ペレット2とペレット3を1対1の割合となるよう配合し、280℃に加熱されたバント式の2軸混練押出機に供給して、剪断速度100  $\text{sec}^{-1}$ 、滞留時間1分にて溶融押出し、ポリエーテルイミドを50重量%含有したポリエステルチップ（ペレット4）を得た。ペレット4とペレット1を配合しポリエーテルイミドを30重量%、粒子含有量0.1重量%のポリマ（ポリマB）を得た。

【0054】

押出機2台を用い、280℃に加熱された押出機Aには、ポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.61、ガラス転移温度75℃）のペレット3を180℃で3時間真空乾燥した後に供給し、同じく270℃に加熱された押出機Bには、得られたポリエーテルイミド含有ポリエステル組成物（ポリマB）（固有粘度0.62、ガラス転移温度98℃）を180℃で3時間真空乾燥した後に供給し、ポリマBが最外層（A層）になるように3層積層するべくTダイ中で合流させ（積層構成：A/B/A）、表面温度25℃のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、積層未延伸フィルムを作成した。

## 【0055】

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に3段に分けて、温度90℃で1.5倍、95℃で2.2倍、さらに98℃で1.3倍延伸し、続いて、テンターを用いて、幅方向に温度90℃で3.8倍延伸した。定長下で温度210℃で10秒間熱処理を行い、積層厚さ1μm、全厚さ7μmの積層ポリエステルフィルムを得た。

## 【0056】

この積層ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、耐エッジダメージ性に優れた特性を有していた。

## 【0057】

## 実施例2

実施例1と同様にして、ポリエーテルイミド含有量を表1の通りとなるよう配合量を変更したポリエステル組成物を得た後、実施例1と同様の方法でポリマBの積層厚みが0.5μmの積層ポリエステルフィルムを得た。

## 【0058】

この積層ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、耐エッジダメージ性に優れた特性を有していた。

## 【0059】

## 実施例3

実施例1のポリマBの不活性粒子を0.3μmのジビニルベンゼン粒子、含有量0.01重量%となるようそれぞれのペレットの配合量を変更し、その他は実施例

1と同様にしてA/Bの2層構成の総厚み7 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0060】

この積層ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、耐エッジダメージ性に優れた特性を有していた。

【0061】

#### 実施例4

実施例3のポリマBの不活性粒子を0.6 $\mu$ mのシリコン粒子、含有量0.06重量%に、ポリエーテルイミド含有割合を10%になるよう配合量を変更して、その他は実施例3と同様にしてA/Bの2層構成の総厚み7 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0062】

この積層ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、耐エッジダメージ性に優れた特性を有していた。

【0063】

#### 実施例5

実施例1のポリマBの不活性粒子を平均1次粒径0.04 $\mu$ mの $\theta$ -アルミナ粒子、含有量0.3重量%に、ポリエーテルイミド含有割合を50%になるよう配合量およびポリエステルの粒子マスター濃度を変更して、最外層(A層)厚み0.4 $\mu$ mとして、その他は実施例4と同様にしてA/Bの2層構成の総厚み7 $\mu$ mの積層フィルムを得た。

【0064】

この積層ポリエステルフィルムの特性は、表1に示したとおり、耐エッジダメージ性に優れた特性を有していた。

【0065】

#### 実施例6

公知の方法により得られたポリエチレンテレフタレート(固有粘度0.65、平均1次粒径0.03 $\mu$ mの $\delta$ -アルミナ粒子0.75重量%配合)のペレット1とポリエーテルイミドのペレット“ウルテム1010”(ジーイープラスチック社 登録商標)(ペレット2)を配合し、280℃に加熱されたペント式の

2軸混練押出機に供給して、切断速度 $100\text{ sec}^{-1}$ 、滞留時間1分にて熔融押し出し、ポリエーテルイミドを60重量%、粒子を0.3重量%含有したポリエステルチップ（ポリマA）を得た。

## 【0066】

押出機2台を用い、 $280^{\circ}\text{C}$ に加熱された押出機Aには、ポリマA（固有粘度0.62、ガラス転移温度 $98^{\circ}\text{C}$ ）のペレットを $180^{\circ}\text{C}$ で3時間真空乾燥した後に供給し、同じく $280^{\circ}\text{C}$ に加熱された押出機Bには、実施例1で用いた粒子を含有しない50重量%ポリエーテルイミド含有ペレット4とペレット3を配合しポリエーテルイミドを10重量%含有するポリマを作成し、 $180^{\circ}\text{C}$ で3時間真空乾燥した後に供給し、ポリマAが最外層（A層）となるよう3層積層するべくTダイ中で合流させ（積層構成A/B/A）、表面温度 $25^{\circ}\text{C}$ のキャストドラムに静電荷を印加させながら密着冷却固化し、積層未延伸フィルムを作成した。

## 【0067】

この未延伸フィルムをロール式延伸機にて長手方向に3段階に分けて、温度 $5^{\circ}\text{C}$ で1.2倍、 $98^{\circ}\text{C}$ で2.5倍、 $100^{\circ}\text{C}$ で1.5倍延伸し、さらに、テンターを用いて、幅方向に温度 $90^{\circ}\text{C}$ で3.8倍延伸した。定長下で温度 $220^{\circ}\text{C}$ で10秒間熱処理を行い、総厚さ $7\mu\text{m}$ 、積層厚み $0.1\mu\text{m}$ の積層ポリエステルフィルムを得た。

## 【0068】

## 実施例7

実施例1のポリマBの粒子を平均1次粒径 $0.045\mu\text{m}$ の $\theta$ -アルミナ粒子を0.1重量%になるよう各ペレットを配合して、実施例1と同様に積層構成A/B/Aの3層積層フィルムを得た。

## 【0069】

## 比較例1

公知の方法により得られたポリエチレンテレフタレート（固有粘度0.63、平均粒径 $0.8\mu\text{m}$ の炭酸カルシウム粒子0.2重量%配合）のペレットを用いて実施例1と同様にして全厚み $12\mu\text{m}$ の単膜フィルムを得た。

## 【0070】

## 比較例 2

比較例 1 で用いたポリマを両最外層に用い、実施例 1 と同様にして総厚み  $7 \mu\text{m}$ 、積層厚み  $1 \mu\text{m}$  の A / B / A の 3 層積層構成のフィルムを得た。

【0071】

## 比較例 3

粒子を含有しないポリエーテルイミド含有割合 20 % のポリマを両最外層に用い、実施例 1 と同様にして総厚み  $7 \mu\text{m}$ 、積層厚み  $0.5 \mu\text{m}$  の A / B / A の 3 層積層構成のフィルムを得た。

【0072】

## 比較例 4

実施例 1 と同様にして粒子を含有しないポリエーテルイミド含有割合 50 % のポリマを用いて実施例 1 と同様にして全厚み  $12 \mu\text{m}$  の単膜フィルムを得た。

【0073】

## 比較例 5

粒子を含有しないポリエーテルイミド含有割合 70 % のポリマを最外層に用い、実施例 3 と同様にして総厚み  $7 \mu\text{m}$ 、積層厚み  $6 \mu\text{m}$  の A / B の 2 層積層構成のフィルムを得た。

【0074】

【表 1】

【表 1】

	A 層							B 層	耐エッジ ダメージ性
	積層厚み ( $\mu\text{m}$ )	ポリマ種 (%)	t / d	粒子種	含有量 (wt%)	突起個数 (万個/ $\text{mm}^2$ )	ミ加相分離による 突起割合 (%)	ポリマ種	
実施例 1	1	PET/PEI 70/30	3. 3	ケイ酸アルミニウム 粒子	0. 1	800	100	PET	優
実施例 2	0. 5	PET/PEI 80/20	1. 7	ケイ酸アルミニウム 粒子	0. 1	180	100	PET	優
実施例 3	1	PET/PEI 70/30	3. 3	ジビニル ベンゼン粒子	0.01	830	100	PET	優
実施例 4	1	PET/PEI 90/10	1. 7	シリコン 粒子	0.06	110	100	PET	良
実施例 5	0. 4	PET/PEI 50/50	10	$\theta$ -75ミナ	0. 3	400	95	PET	良
実施例 6	0. 1	PET/PEI 40/60	3. 3	$\delta$ -75ミナ	0. 3	30	90	PET/PEI 90/10	良
実施例 7	1	PET/PEI 70/30	2. 2	$\theta$ -75ミナ	0. 1	750	98	PET	優
比較例 1	単膜	PET	—	炭カル	0. 2	—	0	—	不良
比較例 2	1	PET	1. 3	炭カル	0. 1	—	0	PET	不良
比較例 3	0. 5	PET/PEI 80/20	—	—	—	200	100	PET	不良
比較例 4	単膜	PET/PEI 50/50	—	—	—	300	100	—	不良
比較例 5	6	PET/PEI 30/70	—	—	—	5	100	PET	不良

表中の略号は、以下の通りである。

PET：ポリエチレンテレフタレート

PEI：ポリエーテルイミド

【0075】

【発明の効果】



磁気記録テープの製造工程や再生時のフィルム端面の耐久性に優れたフィルムを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気記録テープの製造工程や再生時のフィルム端面の耐久性に優れたフィルムを提供することを目的とするものである。

【解決手段】 少なくとも2層以上の積層構造からなる二軸配向積層ポリエステルフィルムであって、少なくとも1つの最外層が不活性粒子を含有し、かつ、ポリエステル（A）とポリエーテルイミド（B）からなる二軸配向積層ポリエステルフィルム。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003159]

1. 変更年月日 1990年 8月29日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号  
氏 名 東レ株式会社

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**